

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139880

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 8 J 5/00

C F G

C 0 8 J 5/00

C F G

// B 2 9 K 79:00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-304495

(22) 出願日 平成8年(1996)11月15日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 富田 雅之

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 蔵持 まゆみ

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリスクシンイミド系樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】 生分解性に優れるポリスクシンイミド系主鎖を有し、熔融性に優れ、加熱熔融により成形し得る樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 ポリスクシンイミドとモノアミンの反応により得られるポリスクシンイミド誘導体を加熱熔融して成形してなるポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスクシンイミドにモノアミノ化合物を反応させて得られるポリスクシンイミド誘導体を、加熱熔融して成形してなるポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【請求項2】 ポリスクシンイミド誘導体がポリスクシンイミド中のイミド環基1当量にモノアミノ化合物を0.03～1当量反応させたものであることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【請求項3】 ポリスクシンイミドの重量平均分子量が1,000～500,000であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【請求項4】 ポリスクシンイミド誘導体の重量平均分子量が2,000～2,000,000であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【請求項5】 モノアミノ化合物が直鎖アルキル一級アミンであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【請求項6】 加熱熔融して成形する方法が、圧縮成形、射出成形、真空成形、積層成形、吹き込み成形、押し出し成形、プレス成形から選ばれる方法であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のポリスクシンイミド系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリスクシンイミド系樹脂成形体に関するものである。詳しくは、優れた生分解性と溶融性が期待されるポリスクシンイミド系樹脂の成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアスパラギン酸及びその誘導体は生分解性に優れたポリマーとして最近注目され、洗剤のビルダー等の各種用途への使用が提案されている。ポリアスパラギン酸の製造方法としては、L-アスパラギン酸を重縮合して、中間体としてポリスクシンイミドを製造し、次いでポリスクシンイミド主鎖中のイミド環を加水分解する方法が知られている。中間体として得られるポリスクシンイミドは、熱分解温度以下に融点がないため、通常の熱可塑性樹脂で使用される方法では成形できない。そのため、その用途は専らポリアスパラギン酸製造原料に限られていた。一方、ポリスクシンイミド誘導体に関しては、アルキルアミン等との反応物が歯石付着防止剤（米国特許第5,266,305号）或いは、スケール抑制剤（特表8-502690）として効果があること、ポリスクシンイミドにアミノアルコールを反応させて得られるヒドロキシアルキルアミド誘導体が血漿増補液の性質を有すること（特公昭48-20638号）等が報告されているが、ポリスクシンイミド誘導体を通常の汎用熱可塑性樹脂の様に加工する試みは未だ成

されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性に優れるポリスクシンイミド系の主鎖を有し、溶融性に優れ、通常の熱可塑性樹脂と同様に加熱熔融して成形されたポリスクシンイミド系樹脂成形体を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討した結果、ポリスクシンイミドとモノアミンとの反応により得られたポリスクシンイミド誘導体が、熱分解温度以下に融点を有し、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、ポリスクシンイミドにモノアミノ化合物を反応させて得られるポリスクシンイミド誘導体を、加熱熔融して成形してなるポリスクシンイミド系樹脂成形体に存する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係わるポリスクシンイミド誘導体は、ポリスクシンイミドのイミド環に、一級又は二級アミノ基から選ばれたアミノ基を1個有するアミノ化合物（本明細書においてはモノアミノ化合物と称する）のアミノ基が付加反応して開環したものと考えられる。かかる誘導体を得るためのモノアミノ化合物としては、ポリスクシンイミド主鎖中のイミド環と反応するアミノ基を分子中に1個有するものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等の直鎖アルキル一級アミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の直鎖アルキル二級アミン、イソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の分岐鎖アルキル一級アミン等の炭素数1から40のアルキルアミン；オレイルアミン、ベンジルアミン等の不飽和二重結合を含む脂肪族や芳香族の炭素数6～40のアミンが挙げられる。また、例えば、エタノールアミン、アミノメトキシステチルベン等のアミノ基以外に置換基を有する化合物も使用することができる。これらのアミン中、好ましくは、直鎖一級アルキルアミンである。より、好ましくは、炭素数3～30の直鎖一級アルキルアミンである。

【0006】これらモノアミノ化合物は単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。反応に用いるモノアミノ化合物の量は、ポリスクシンイミドの主鎖中のイミド環1当量に対し、0.03～1当量、好ましくは0.05～1当量、更に好ましくは0.1～1当量である。なお、本明細書においては、ポリスクシンイミドが、全てスクシンイミドユニットからなるものとして、スクシンイミド1モルに対応するスクシンイミドユニットからなるポリスクシンイミドを「イミド環基1当量」と定義した。また、イミド環1個に、アミノ基1個が反

応するものとする。モノアミノ化合物の量が0.03当量より少ない場合は、得られるポリスクンイミド誘導体の加工性が乏しくなるので好ましくない。また、1当量を超える場合は、未反応のアミンが残存するので好ましくない。本発明に係わるポリスクンイミド誘導体は、以下に説明する様にポリスクンイミドとモノアミノ化合物を反応させる方法、或いは、たとえば、アスパラギン酸の重縮合等のポリスクンイミド生成反応時にモノアミノ化合物を添加して重縮合と並行してモノアミノ化合物を反応させる方法等により得ることができる。

【0007】(1) ポリスクンイミドとモノアミノ化合物の反応

原料であるポリスクンイミドの製法は特に限定されるものではなく、例えば、L-アスパラギン酸をリン酸の存在下、又は不存在下加熱することにより得られる。

(特公昭48-20638号、P. Neri et al., J. Med. Chem., 16, 893 (1973) 参照)。ポリスクンイミドの分子量は特に限定されるものではないが、成形性と成形品の機械的物性を勘案すると、重量平均分子量が1,000~500,000、好ましくは5,000~300,000、更に好ましくは10,000~200,000の範囲である。

【0008】ポリスクンイミドとモノアミノ化合物の反応は、無溶媒でもよいし、或いは、溶媒に溶解して溶液状或いはスラリー状で反応させてもよい。ポリスクンイミド及びモノアミノ化合物を完全に溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、テトラメチル尿素、シメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルホスホロアミド等の非プロトン性極性溶媒が好ましい。溶媒の使用量は、ポリスクンイミド100重量部に対し、1~5,000重量部、好ましくは5~2,000重量部である。モノアミノ化合物の添加方法は特に限定されるものではなく、一度に添加しても徐々に添加してもよい。複数のモノアミノ化合物を用いる場合は、混合しても或いは別々に添加してもよく、場合によっては時期をずらして添加してもよい。時期をずらせる場合は、反応性を考慮すると、炭素数の少ないモノアミノ化合物から添加するのがよい。反応は、0~80℃、好ましくは20~50℃で、0.1~24時間、好ましくは0.5~12時間、より好ましくは0.5~5時間、攪拌下におこなわれる。反応の実質的終点は、反応系からモノアミノ化合物が消失した時点である。反応温度が0℃未満では反応が容易に進行せず、また、80℃を越えると分解物を生成したり、熱効率がよくない等経済的にも好ましくない。

【0009】(2) ポリスクンイミド生成とモノアミノ化合物との並行反応

ポリスクンイミド製造用モノマーとしては、アスパラ

ギン酸(L-体、D-体、DL-体)、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応生成物、及びこれらの混合物等ポリスクンイミドを生成するモノマーであれば特に制限されない。重縮合反応は、溶媒を使用、又は使用せずに、重合触媒の存在下、又は不存在下行われる。溶媒としては、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類及びエステル類が好ましく、特に沸点が100℃以上、好ましくは130℃以上の溶媒が好ましい。これらの溶媒は単一或いは混合して用いることができる。具体的には、クメン、クロロトルエン、メシチレン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、スルホラン等が好ましく用いられる。溶媒は、モノマー100重量部に対して1~5,000重量部、好ましくは5~2,000重量部の割合で使用することができる。

【0010】重合触媒としては、ポリスクンイミドを生成するものならば特に限定されるものではない。例えば、硫酸、無水硫酸、リン酸、メタリン酸、縮合リン酸、無水リン酸、亜リン酸等の無機酸触媒、有機リン系触媒、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸触媒を用いることができる。これらの中でも、高収率でポリマーが得られやすいという点でリン酸が好ましく用いられる。触媒の使用量は、モノマー100重量部に対し0.002~30重量部、好ましくは0.02~20重量部である。重縮合反応は、モノマー、重合触媒及び要すれば溶媒を反応器に仕込み、均一となるよう攪拌することにより行われる。反応様式は、回分式、連続式の何れでもよい。重合反応では水が生成するので、反応を減圧下で行うか、又は常圧下ならば不活性ガス流通下に行い、生成する水を系外に排出するのが好ましい。反応温度は100~350℃、好ましくは130~300℃である。温度が100℃未満では、反応が容易に進行せず好ましくない。また350℃を越えると、分解物が生成したり、熱効率が悪くなり経済的にも好ましくない。

【0011】モノアミノ化合物の添加方法は特に限定されるものではなく、モノマー仕込み時、或いはポリスクンイミド生成反応の初期、中期、後期の何れであってもよい。また2種以上のモノアミノ化合物を使用するときは、混合しても、或いは別々に、場合によっては時期をずらして添加することもできる。反応性を考慮すると、炭素数の少ないモノアミノ化合物から順に添加するのが好ましい。反応時間は装置、反応様式により異なるが、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~12時間、より好ましくは0.5~5時間である。上記

(1) 或いは(2)の反応で得られたポリスクンイミドとモノアミノ化合物との反応物は、例えば、再沈殿、更に水或いはメタノール等の低沸点溶媒による洗浄等の慣用手段により精製した後、粉末状、ペレット状等の形状にして成形加工に供することができる。

【0012】成形加工に供するポリスクンイミド誘導体の重量平均分子量は2,000~2,000,000、好ましくは3,000~1,800,000、更に好ましくは5,000~1,500,000である。このようにして得られたポリスクンイミド誘導体は、単独で使用することもできるが、その特性を損なわない範囲で、目的に応じて他の付加成分を配合することができる。具体的には、炭素繊維、シリカ繊維等の無機繊維状強化材、アラミド繊維、ポリイミド繊維、フッ素樹脂繊維等の有機繊維状強化材、黒鉛、二硫化モリブデン等の固体潤滑剤、パラフィンオイル等の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、相溶化剤、スリッパ剤、分散剤、着色剤等の各種添加剤が挙げられる。

【0013】かくして、ポリスクンイミドは、モノアミノ化合物と反応させてポリスクンイミド誘導体にするにより、熱分解温度以下に融点を有し、加熱熔融して成形加工することが可能となる。成形加工の方法は、通常の熱可塑性樹脂に適用される成形機を用いる方法が適用可能である。具体的には、圧縮成形、射出成形、真空成形、積層成形、吹き込み成形、押し出し成形、プレス成形等が挙げられる。ポリスクンイミド誘導体から得られる本発明の成形体は、ポリアスパラギン酸と同様に主鎖が優れた生分解性を有することが期待され、透明性にも優れるので、使用後、速やかに廃棄される成型品や農業用資材等に適用することが好ましい。成形体の形状は特に限定されるものではないが、例えばフィルム、シート、トレイ、包装容器、包装材等である。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例中の樹脂の重量平均分子量及び融点の測定方法は以下の通りである。

重量平均分子量

ポリマーラボラトリー（株）社製「TLGEL 5 μ m MIX ED-C」カラムを2本用い、溶離液に20 mM LiBrのN,N-ジメチルホルムアミド溶液を用いたGPCクロマトグラフ（検出器：示差屈折計）により、ポリスチレン換算で求めた。

融点

島津製作所（株）社製DSC220を用い、試料10 mgを、窒素雰囲気下で、10℃/分で昇温することによって測定し、その融解ピークの頂点を融点とした。

【0015】実施例1

P. Neri et al., J. Med. Chem., 16, 8, 893 (1973) の手法により得られたポリスクンイミド9.7 g（イミド環基0.1当量）をジメチルホルムアミド（DMF）50 mlに溶解し、これにラウリルアミン18.5 g（0.1 mol、イミド環基に対して1当量）をDMF 50 mlに溶解させたものを滴下、24時間攪拌した。次いでこの反応混

合物をメタノール500 ml中に滴下し、得られた沈澱物をメタノールで洗浄、減圧濾過後、60℃で12時間減圧乾燥して白色粉末状のポリスクンイミド誘導体26.9 gを得た。この誘導体について、DSCによる融点を測定したところ222℃、GPCによる重量平均分子量は66,500の値を得た。またこの誘導体を卓上熱プレスでフィルム加工したところ、厚み20 μ mの透明度の高いフィルムが得られた。なお、出発原料として用いられたポリスクンイミドは重量平均分子量65,000で、DSCおよび目視による融点は存在しなかった。

【0016】実施例2

ラウリルアミンを9.3 g（0.05 mol）として実施例1と同様の操作を行った（イミド環基に対してアミン0.5当量）。白色粉末状のポリスクンイミド誘導体18.0 gを得た。この誘導体についてDSCによる融点を測定したところ222℃、GPCによる重量平均分子量は87,400の値を得た。また、この誘導体を卓上熱プレスでフィルム加工したところ、厚み20 μ mの透明度の高いフィルムが得られた。

【0017】実施例3

アミンをステアリルアミン13.5 g（0.05 mol）およびラウリルアミン9.3 g（0.05 mol）として実施例1と同様の操作を行った（モノアミノ化合物の総量はイミド環基に対して1当量）。白色粉末状のポリスクンイミド誘導体28.0 gを得た。この誘導体についてDSCによる融点を測定したところ217℃、GPCによる重量平均分子量は65,000の値を得た。この誘導体を卓上熱プレスでフィルム加工したところ、厚み20 μ mの透明度の高いフィルムが得られた。

【0018】実施例4

攪拌機、水分離器および冷却器、温度計を備えた200 ml四つ口フラスコに、L-アスパラギン酸25.0 g（転化率100%としてイミド環基0.19当量）、触媒としてリン酸5.0 g、反応溶媒としてメンチレン56.0 gとスルホラン24.0 gを加えた。190℃に設定したオイルバスに上記フラスコを挿入し、窒素気流下、重縮合反応を開始した。反応系が還流を始めてから1時間、系から水を取り除きつつ攪拌し、ここにラウリルアミン17.7 g（0.09 mol、転化率100%とした場合イミド環基に対し0.5当量）を加えた。1時間後、生成物をメタノール、水で洗浄、減圧下で乾燥させ、ポリスクンイミド誘導体34.5 gを得た。この誘導体についてDSCによる融点を測定したところ220℃、GPCによる重量平均分子量は63,700の値を得た。またこの誘導体を卓上熱プレスでフィルム加工したところ、厚み20 μ mの、透明度の高いフィルムが得られた。

【0019】比較例1

ラウリルアミンを0.093 g (0.0005 mol)として実施例1と同様の操作を行った。白色粉末状のポリスクシンイミド誘導体9.5 gを得た。DSCおよび目視による融点は示されず、GPCによる重量平均分子量は65,000の値を得た。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、ポリスクシンイミドをモノアミノ化合物と反応させることにより、生分解性に優れたポリスクシンイミド系主鎖を有する樹脂を、加熱熔融という汎用の熱可塑性樹脂と同じ手段を適用して成形することを可能にした。本発明の成形体は優れた生分解性が期待される。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139880

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08J 5/00
// B29K 79:00

(21)Application number : 08-304495

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.11.1996

(72)Inventor : TOMITA MASAYUKI
KURAMOCHI MAYUMI

(54) POLYSUCCINIMIDE-BASED RESIN FORMED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polysuccinimide-based resin formed article excellent in biodegradability and melting properties, and useful as a packing container, a packing material, an agricultural material, etc., by melting with heating a specific polysuccinimide derivative, and forming.

SOLUTION: This polysuccinimide-based resin formed article is obtained by melting with heating a polysuccinimide derivative obtained by reacting a polysuccinimide (preferably having 1000-500000 weight averaged molecular weight) with preferably 0.03-1 equivalent (based on 1 equivalent imide ring group in the polysuccinimide) monoamine compound such as a linear chain alkyl primary amine such as laurylamine, and having 2000-2000000 weight averaged molecular weight, and forming the resin by a compression molding, an injection molding, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office